

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Oktober 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/079572 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **D21H 17/69**,
27/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01366

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Februar 2002 (09.02.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 15 570.0 28. März 2001 (28.03.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **TECHNOCELL DEKOR GMBH & CO. KG**
[DE/DE]; Burg Gretesch, 49086 Osnabrück (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHULZ, Hartmut**
[DE/DE]; Kurt-Schumacher-Strasse 32, 49134 Wallenhorst
(DE).

(74) Anwalt: **MINDEROP, Ralph**; COHAUZ & FLORACK,
Kanzlerstrasse 8a, 40472 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DECORATIVE PAPER BASE WITH IMPROVED OPACITY

(54) Bezeichnung: DEKORROHPAPIER MIT VERBESSERTER OPAZITÄT

(57) Abstract: A decorative paper base for decorative coating materials with a pigment component from 10 to about 65 wt. %
comprises a modified silicon and aluminium containing titanium dioxide mixed with a further white pigment.

(57) Zusammenfassung: Ein Dekorrohpapier für dekorative Beschichtungswerkstoffe mit einem Pigmentanteil von 10 bis etwa 65
Gew.% enthält ein modifiziertes, Silicium und Aluminium enthaltendes Titandioxid im Gemisch mit einem weiteren Weißpigment.



WO 02/079572 A1

Dekorrohnpapier mit verbesserter Opazität

Die Erfindung betrifft ein Dekorrohnpapier mit einem modifiziertem Titandioxid und unter Verwendung dieses Dekorrohnpapiers erzeugte dekorative Beschichtungswerkstoffe.

Dekorative Beschichtungswerkstoffe, sogenannte Dekorpapiere oder Dekorfolien, werden vorzugsweise zur Oberflächenbeschichtung bei der Möbelherstellung und im Innenausbau eingesetzt. Unter Dekorfolie versteht man eine kunstharzgetränkte oder kunstharzgetränkte und oberflächenbehandelte, bedruckte oder unbedruckte Papierbahn. Dekorfolien werden mit einer Trägerplatte verleimt oder verklebt.

Je nach Art des Imprägniervorgangs unterscheidet man zwischen Dekorfolien mit durchimprägniertem Papierkern und Dekorfolien auf Vorimprägnat-Basis, bei denen das Papier in der Papiermaschine online nur teilweise imprägniert wird. Schichtpressstoffe (High Pressure Laminates) sind Laminates, die durch Verpressen mehrerer imprägnierter, aufeinander geschichteter Papiere entstehen. Der Aufbau dieser Schichtpressstoffe besteht im allgemeinen aus einem höchste Oberflächenbeständigkeit erzeugenden transparenten Auflageblatt (Overlay), einem kunstharzgetränkten Dekorpapier und einem oder mehreren phenolbehandelten Kraftpapieren. Als Unterlage hierfür werden beispielsweise Hartfaser- und Holzspanplatten sowie Sperrholz eingesetzt.

Bei den nach dem Kurztaktverfahren hergestellten Laminaten (Low Pressure Laminates) wird das mit Kunstharz getränkte Dekorpapier direkt mit einer Unterlage, beispielsweise einer Spanplatte, unter Anwendung eines niedrigen Drucks verpresst.

Das bei den oben genannten Beschichtungswerkstoffen verwendete Dekorpapier wird weiß oder farbig mit oder ohne zusätzlichen Aufdruck eingesetzt.

An sogenannte Dekorrohapiere als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der oben genannten Beschichtungswerkstoffe werden besondere Anforderungen gestellt wie hohe Opazität für eine bessere Abdeckung der Unterlage, gleichmäßige Formation und Grammaturn des Blatts für eine gleichmäßige Harzaufnahme, hohe Lichtbeständigkeit, hohe Reinheit und Gleichmäßigkeit der Farbe für gute Reproduzierbarkeit des aufzudruckenden Musters, hohe Nassfestigkeit für einen reibungslosen Imprägniervorgang, entsprechende Saugfähigkeit zur Erlangung des erforderlichen Harzsättigungsgrades, Trockenfestigkeit, die bei Umrollvorgängen in der Papiermaschine und beim Bedrucken in der Druckmaschine.

Dekorrohapiere bestehen im allgemeinen aus hochweißen Sulfatzellstoffen, überwiegend aus Laubholzzellstoff, mit einem hohen Anteil an Pigmenten und Füllstoffen sowie Nassfestmitteln, Retentionsmitteln und Fixiermitteln. Dekorrohapiere unterscheiden sich von üblichen Papieren durch den sehr viel höheren Füllstoffanteil und das Fehlen einer beim Papier üblichen Masseleimung oder Oberflächenleimung mit den bekannten Leimungsmitteln wie Alkylketendimeren.

Die Opazität gehört zu den wichtigsten Eigenschaften des Dekorropapieres. Diese kennzeichnet das Abdeckvermögen gegenüber der Unterlage.

Eine hohe Opazität des Dekorropapiers wird durch die Zugabe von Weißpigmenten erreicht. Als Weißpigment wird in der Regel Titandioxid verwendet. Dieses Pigment gewährleistet eine hohe Opazität und eine gute Helligkeit und Weiße des Dekorropapiers.

Bei dem teilweise oder vollständigen Austausch von Titandioxid durch andere Weißpigmente wird eine Verschlechterung dieser Eigenschaften erzielt. Eine Angleichung der Opazität ist nur durch eine Erhöhung des Pigmentanteils zu erreichen. Der Pigmentanteil lässt sich aber nicht beliebig erhöhen, da in diesem Fall mit einer Beeinträchtigung der physikalischen Eigenschaften wie Retentionsverhalten der Zellstoffsuspension, Festigkeiten, Lichtechtheit und Harzaufnahme zu rechnen ist.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Dekorropapier mit verbesserter Opazität bereitzustellen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Dekorropapier mit einem Pigmentanteil von 20 bis etwa 65 Gew.%, das ein modifiziertes Titandioxidpigment enthält. Das modifizierte Titandioxidpigment weist einen Anteil an Silicium und Aluminium auf. Der Anteil an Silicium, berechnet als SiO_2 , beträgt mindestens 3 Gew.%. Die Summe aus den Anteilen an Silicium und Aluminium, jeweils berechnet als SiO_2 und Al_2O_3 , beträgt mindestens 7 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Titandioxids.

Das in den erfindungsgemäßen Dekorrohpapieren und Dekorpapieren enthaltene modifizierte Titandioxid liegt in flockiger Fällung vor.

Die erfindungsgemäßen Dekorrohpapiere liefern gegenüber Dekorpapieren mit bekannten Titandioxidpigmenten eine höhere Opazität bei geringerem Einsatz von Titandioxid.

Als erfindungsgemäß zu verwendende modifizierte Pigmente kommen nachbehandelte Titandioxidpigmente in Frage, deren Grundkörper nach dem sogenannten SP- oder CP-Verfahren hergestellt sein können. Bevorzugt weisen die Grundkörper Rutilstruktur auf. Vorzugsweise ist der Grundkörper auch stabilisiert. Die Stabilisierung des CP-Grundkörpers kann durch eine Dotierung mit Al in einer Menge von 0,3 bis 3,0 Gew.%, berechnet als Al_2O_3 , und einen Sauerstoffüberschuss bei der Gasphasenoxidation des TiCl_3 zu TiO_2 von 2 bis 15 % erfolgen. Die Stabilisierung des SP-Grundkörpers kann durch eine Dotierung mit Al, Sb, Nb oder Zn erfolgen. Insbesondere zum Erhalt einer hinreichend hohen Helligkeit, ist eine leichte Stabilisierung mit Al besonders bevorzugt.

Der Grundkörper des Pigments kann zunächst mit Aluminiumphosphat beschichtet sein. Weitere Beschichtungen des Pigments mit Cer, beispielsweise bis zu etwa 0,2 Gew.%, berechnet als CeO_2 , und/oder mit Zn, beispielsweise mit bis zu etwa 2,5 Gew.%, berechnet als ZnO , sind möglich. Die Beschichtung kann auch Nitrat in einer Menge bis zu etwa 1 Gew.% enthalten.

Das erfindungsgemäß zu verwendende Titandioxidpigment hat eine erhöhte Ölzahl von mindestens 25; es hat eine relative hohe H_2SO_4 -Löslichkeit von mindestens 15% TiO_2 .

Die mittlere Teilchengröße des modifizierten Pigments beträgt etwa 600 bis 650 nm.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil des modifizierten Titandioxidpigments im Pigment des erfindungsgemäßen Dekorrohpapers oder Dekorpapiers 10 bis 90 Gew.%, bezogen auf den Gesamtpigmentgehalt.

Das erfindungsgemäße Dekorrohpaper oder Dekorpapier kann weitere Füllstoffe enthalten. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise weitere Titandioxide, beispielsweise vom Rutil- oder Anatas-Typ, Talkum, Zinksulfat, Kaolin, Calciumcarbonat und deren Gemische.

Besonders bevorzugt als weiteres Pigment ist ein Talkum mit einer sehr engen Korngrößenverteilung über einen D50 von kleiner etwa 2 μm . Dies bedeutet, dass 50 % der Talkumteilchen einen Durchmesser von weniger als etwa 3 μm aufweisen. Besonders bevorzugt ist Talkum mit einer Korngrößenverteilung D50 kleiner etwa 2 μm .

Die spezifische Oberfläche des eingesetzten Talkums ist größer als etwa 30.000 m^2/kg , gemäß einer besonders bevorzugten Ausführung größer als etwa 40.000 m^2/kg . Die spezifische Oberfläche herkömmlicher Talkumtypen liegt demgegenüber im Bereich von 8.000 bis 16.000 m^2/kg . Die spezifische Oberfläche wurde nach DIN 66126 bestimmt.

Der Anteil an Talkum im Pigmentgemisch kann vorzugsweise bei 0,1 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Gesamtpigments, betragen.

Der Anteil des Füllstoffs im Dekorrohpaper kann 10 bis zu 65 Gew.%, insbesondere 15 bis 50 Gew.% oder 20 bis

45 Gew.%, bezogen auf das Papiergewicht, betragen. Das Flächengewicht der erfindungsgemäßen Dekorrohapiere kann im Bereich von 30 bis 300 g/m² liegen und wird üblicherweise 40 bis 200 g/m² betragen. Die Flächengewichte werden in Abhängigkeit vom besonderen Verwendungszwecke gewählt.

Als Zellstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dekorrohapiere können Nadelholz-Zellstoffe (Langfaser-Zellstoffe) oder Laubholz-Zellstoffe (Kurzfaser-Zellstoffe) verwendet werden. Auch der Einsatz von Baumwollfasern oder Gemische der zuvor genannten Zellstoffsorten können verwendet werden. Besonders bevorzugt wird beispielsweise eine Mischung aus Nadelholz-/Laubholz-Zellstoffen im Verhältnis 10:90 bis 90:10 oder beispielsweise Gemischen aus Nadelholz-/Laubholz-Zellstoffen im Verhältnis 30:70 bis 70:30. Der Zellstoff kann einen Mahlgrad von 20° bis 60°SR nach Schopper-Riegler haben.

Vorzugsweise enthält das Zellstoffgemisch einen Anteil an kationisch modifizierten Zellstofffasern von mindestens 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Zellstoffgemischs, enthält. Als besonders vorteilhaft hat sich ein Anteil von 10 bis 50 Gew.%, insbesondere 10 bis 20 Gew.%, des kationisch modifizierten Zellstoffs im Zellstoffgemisch erwiesen.

Kationisch modifizierte Zellstoffe sind beispielsweise aus DAS PAPIER, Heft 12 (1980) S.575-579 bekannt.

In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung weist der in der Papiermasse enthaltene kationisch modifizierte Zellstoff eine wirksame kationische Ladung von 20 bis

300 mmol/kg Zellstoff auf, bestimmt nach der internen Methode Nr. 4 der TU Darmstadt. Bevorzugt werden Zellstofffasern mit einer Ladungsdichte von 30 bis 200 mmol/kg, insbesondere 30 bis 100 mmol/kg. Unter dem Begriff „wirksame kationische Ladung“ ist eine Ladungsdichte zu verstehen, die mit der Ladungsdichte des nicht kationisierten Zellstoffs verrechnet wurde. Die Ladungsdichte des Zellstoffs hängt von der Menge des einzusetzenden kationischen Mittels ab. Die Menge des kationisierenden Mittels kann 0,005 bis 200 g/l kg Zellstoff betragen.

Die kationische Modifizierung der Zellstofffasern kann durch Reaktion der Fasern mit Epichlorhydrin-Harz und einem tertiären Amin erfolgen oder durch Reaktion mit quaternären Ammoniumchloriden, wie Chlorhydroxypropyltrimethyl-Ammoniumchlorid oder Glycidyltrimethyl-Ammoniumchlorid.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Zellstofffasern eingesetzt, die durch eine Additionsreaktion von quaternären, glycidylfunktionelle Gruppen aufweisenden Ammoniumverbindungen mit Hydroxylgruppen der Cellulose kationisch modifiziert sind.

Das erfindungsgemäße Dekorropapier kann Nassfestmittel wie Polyamid/Polyamin-Epichlorhydrin-Harz, andere Polyaminderivate oder Polyamiderivate, kationische Polyacrylate, modifiziertes Melamin-Formaldehyd-Harz oder kationisierte Stärken enthalten. Diese werden der Zellstoffsuspension zugegeben. Ebenso ist die Zugabe von Retentionshilfsmitteln und weiteren Stoffen wie

organischen und anorganischen Buntpigmenten, Farbstoffen, optischem Aufheller und Dispergiermittel möglich.

Die erfindungsgemäßen Dekorrohapiere können auf einer Fourdrinier-Papiermaschine oder einer Yankee-Papiermaschine hergestellt werden. Dazu kann das Zellstoffgemisch bei einer Stoffdichte von 2 bis 4 Gew.% bis zu einem Mahlgrad von 30 bis 45°SR gemahlen werden. In einer Mischbütte werden Füllstoffe, wie Titandioxid und Talkum, und Nassfestmittel zugesetzt und mit dem Zellstoffgemisch gut vermischt. Der so erhaltene Dickstoff wird bis zu einer Stoffdichte von etwa 1 % verdünnt und soweit erforderlich weitere Hilfsstoffe wie Retentionsmittel, Entschäumer, Aluminiumsulfat und andere zuvor genannte Hilfsstoffe zugemischt. Dieser Dünnstoff wird über den Stoffauflauf der Papiermaschine auf die Siebpartie geführt. Es wird ein Faservlies gebildet und nach Entwässerung das Dekorrohpapier erhalten, welches anschließend noch getrocknet wird.

Zur Herstellung von Dekorpapieren werden die Dekorrohapiere mit für diesen Zweck üblichen Kunstharzdispersionen imprägniert oder getränkt. Für diesen Zweck übliche Kunstharzdispersionen sind beispielsweise solche auf der Basis von Polyacryl- oder Polyacrylmethylestern, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid oder Kunstharzlösungen auf Basis von Phenol/Formaldehyd-, Harnstoff/Formaldehyd- oder Melamin/Formaldehyd-Vorkondensaten oder deren verträgliche Gemische.

Die Imprägnierung kann auch in der Leimpresse der Papiermaschine erfolgen. Das Dekorrohpapier kann derart imprägniert werden, dass das Papier nicht vollständig durch imprägniert wird. Derartige Dekorpapiere werden

auch als Vorimprägnate bezeichnet. Der Anteil des in das Dekorrohpapier durch Imprägnierung eingebrachten Harzes beträgt in diesem Fall 25 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Papiers.

Nach Trocknung können die getränkten Papiere noch lackiert und bedruckt werden und anschließend auf ein Substrat wie eine Holzplatte aufgebracht werden. Die lackierten und gegebenenfalls bedruckten Produkte werden im allgemeinen als Dekorfolien bezeichnet.

Die Teilchengröße des erfindungsgemäßen Titandioxids liegt zwischen 400 und 700 nm, die mittlere Teilchengröße beträgt 600 bis 650 nm. Demgegenüber beträgt die mittlere Teilchengröße von herkömmlichem Titandioxid in etwa 1.500 nm.

Das erfindungsgemäße Titandioxid bildet keine Agglomerate bei der Zugabe zur Zellstoffsuspension und gewährleistet somit eine optimale Verteilung des Pigments an den Zellstofffasern und in den Freiräumen zwischen den Fasern. Das aufgepfropfte Siliciumdioxid wirkt dabei praktisch als „Abstandshalter“ zwischen den Pigmentteilchen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispielen weiter erläutert.

Beispiel 1

Als Grundmischung zur Herstellung eines Dekorrohpapers wurde ein Zellstoffgemisch aus 70 % Eukalyptuszellstoff und 30 % Nadelholzsulfatzellstoff mit 0,6 % Epichlorhydrin als Nassfestmittel, 0,11 % eines

Retentionshilfsmittels und 0,03 % eines Entschäumers versetzt. Die Mischung wurde mit Aluminiumsulfat auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt.

Diese Mischung wurde mit einem Titandioxidgemisch aus 40 % Titandioxid mit einem Siliciumdioxidgehalt von 1,456 % und 60 % eines herkömmlichen Titandioxids (Siliciumdioxidgehalt < 0,039 %) versetzt.

Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 120 g/m² und einen Titandioxidgehalt von 36,5 g/m² hergestellt.

Beispiel 2

Zu der Grundmischung aus Beispiel 1 wurde ein Titandioxidgemisch aus 40 % eines Titandioxids mit einem Siliciumdioxidgehalt von 6,451 % und 60 % eines herkömmlichen Titandioxids (Siliciumdioxidgehalt kleiner als 0,039 %) gegeben. Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 120 g/m² und einem Titandioxidgehalt von 36,5 g/m² hergestellt.

Beispiel 3

Zu der Grundmischung aus Beispiel 1 wurde ein Titandioxidgemisch aus 20 % eines Titandioxids mit einem Siliciumdioxidgehalt von 4,557 % und 80 % eines herkömmlichen Titandioxids (Siliciumdioxidgehalt kleiner als 0,039 %) gegeben. Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 120 g/m² und einem Titandioxidgehalt von 39,8 g/m² hergestellt.

Beispiel 4

Zu der Grundmischung aus Beispiel 1 wurde ein Titandioxidgemisch aus 60 % eines Titandioxids mit einem Siliciumdioxidgehalt von 4,557 % und 40 % eines herkömmlichen Titandioxids (Siliciumdioxidgehalt kleiner als 0,039 %) gegeben. Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 120 g/m² und einem Titandioxidgehalt von 38,8 g/m² hergestellt.

Beispiel 5Herstellung des modifizierten Titandioxidpigments

Ein nach dem SP-Verfahren hergestellter Grundkörper mit Rutilstruktur liegt in einer wässrigen Aufschlämmung vor und wird bei einem pH-Wert von 10,5 gemahlen. Es erfolgt die Zugabe von 2,5 Gew.% H₂SO₄ und 5,1 Gew.% SiO₂ in Form einer Natriumsilikatlösung, bezogen auf die Masse des eingesetzten Rutils über eine Zeitdauer von 30 Minuten. Eine weitere pH-Absenkung erfolgt nach 30 Minuten Retentionszeit durch Zugabe von 2,5 Gew.% H₂SO₄. 5,1 Gew.% SiO₂ wird in Form einer Natriumsilikatlösung zugesetzt und nach weiterem 30minütigem Rühren werden 2,3 Gew.% Al₂O₃ in Form einer Aluminiumsulfatlösung über 45 Minuten zugesetzt. Anschließend wird 90 Minuten lang gerührt und dann 2,9 Gew.% Al₂O₃ in Form einer Natriumaluminatlösung zugesetzt. Nach 60 Minuten Retentionszeit erfolgt das Waschen und Trocken.

Durch diese Verfahrensweise wird ein verhältnismäßig hoch anorganisch nachbehandeltes Titandioxidpigment mit einer

flockigen Ausfällung der Oxidschicht erreicht. Die Ölzahl beträgt 40 g/100 g, die H_2SO_4 -Löslichkeit (%- TiO_2 gelöst) 19 und die BET-Oberfläche 49 m^2/g .

Beispiel 6

Ein mit 0,01 Gew.% Al, berechnet als Al_2O_3 , stabilisierter SP-Grundkörper wurde 15 Minuten lang mit 1,0 Gew.% P_2O_5 in Form einer Dinatriumhydrogenphosphatlösung, 10 Minuten mit 1,6 Gew.% Al_2O_3 in Form einer Aluminiumsulfatlösung rund 4 Minuten lang mit 1,4 Gew.% Al_2O_3 in Form einer Natriumaluminatlösung nachbehandelt.

Nach Einstellung des pH-Werts auf 4 mit H_2SO_4 wurden über einen Zeitraum von 30 Minuten 3,0 Gew.% SiO_2 in Form einer Natriumsilikatlösung zusammen mit einer Aluminiumsulfatlösung (100g Al_2O_3) in einer Menge zugesetzt, dass der pH-Wert konstant auf 4 blieb. Anschließend wurden über 12 Minuten 4,7 Gew.% Al_2O_3 in Form einer Natriumaluminatlösung und dann 15 Minuten lang 2,2 Gew.% Al_2O_3 in Form einer Aluminiumsulfatlösung zugesetzt.

Die Ölzahl betrug 41 g/100 g, die H_2SO_4 -Löslichkeit 19 (% TiO_2 gelöst) und die BET-Oberfläche 45 m^2/g .

Vergleichsbeispiel 1

Als Vergleichsbeispiel 1 wurde zu der Grundmischung aus Beispiel 1 ein herkömmliches Titandioxid mit einem Siliciumdioxidgehalt kleiner als 0,039 % gegeben. Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 120 g/m^2 und einem Titandioxidgehalt von 37,1 g/m^2 hergestellt.

Vergleichsbeispiel 2

Als Vergleichsbeispiel 2 wurde zu der Grundmischung aus Beispiel 1 ein herkömmliches Titandioxid mit einem Siliciumdioxidgehalt kleiner als 0,039 % gegeben. Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 120 g/m² und einem Titandioxidgehalt von 44,8 g/m² hergestellt.

Der Titandioxidgehalt im Dekorpapier wurde nach DIN 54370 bestimmt.

An den Beispielen B1 bis B4 und den Vergleichsbeispielen V1 und V2 wurde die Opazität mit einem ACE Farbmessgerät von Data Color nach DIN 53146 bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

| Probe | Opazität (%) | Titandioxidgehalt (g/m ²) |
|-------|--------------|---------------------------------------|
| B1 | 94,15 | 36,5 |
| B2 | 94,09 | 36,5 |
| B3 | 94,33 | 39,8 |
| B4 | 94,25 | 38,8 |
| V1 | 93,62 | 38,1 |
| V2 | 94,34 | 44,8 |

Die Ergebnisse der Opazitätsmessung zeigen, dass mit dem modifizierten Titandioxid eine hohe Opazität bei geringerem Titandioxidverbrauch erzielt wird. Demgegenüber lässt sich an den Vergleichsbeispielen

erkennen, dass auch durch eine höhere Zugabe von herkömmlichem Titandioxid keine bessere Opazität als mit dem modifizierten Titandioxid erzielt werden kann.

Patentansprüche

1. Dekorropapier für dekorative Beschichtungswerkstoffe mit einem Pigmentanteil von 10 bis etwa 65 Gew.%, enthaltend ein modifiziertes, Silicium und Aluminium enthaltendes Titandioxid im Gemisch mit einem weiteren Weißpigment.
2. Dekorropapier nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil an Silicium, berechnet als SiO_2 , mindestens 3 Gew.% beträgt.
3. Dekorropapier nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Summe der Anteile an Silicium und Aluminium, jeweils berechnet als SiO_2 oder als Al_2O_3 , mindestens 7 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Titandioxids, beträgt.
4. Dekorropapier nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pigmentgemisch ein Talkum mit einer Korngrößenverteilung D50 von kleiner als etwa 3,0 μm enthält.
5. Dekorropapier nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Papier kationisch modifizierte Zellstofffasern enthält.
6. Dekorropapier nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zellstofffasern mit quartären Ammoniumverbindungen mit Glycidylfunktion modifiziert sind.

7. Dekorpapier oder Dekorfolie, enthaltend ein Dekorroh papier nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/01366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 D21H17/69 D21H27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | GB 2 234 990 A (TIOXIDE GROUP PLC) 20 February 1991 (1991-02-20) claims 1-14; example 1 --- | 1-3,7 |
| X | GB 1 156 575 A (LEDERER, G, COUNTER, R) 2 July 1969 (1969-07-02) page 2, line 3-13; claims 1-17; examples 1-3 page 3, line 4-37 --- | 1-3,7 |
| X | US 5 312 484 A (KALISKI ADAM F) 17 May 1994 (1994-05-17) claims 1-14; examples 1-3 --- | 1 |
| A | EP 1 036 881 A (TECHNOCELL DEKOR GMBH & CO KG) 20 September 2000 (2000-09-20) the whole document --- -/-- | 1-7 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 July 2002

Date of mailing of the international search report

17/07/2002

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Karlsson, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01366

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | US 4 461 810 A (JACOBSON HOWARD W) 24 July 1984 (1984-07-24) claims 1-4; example 3 --- | 1-7 |
| A | US 5 679 219 A (HARMS MICHAEL ET AL) 21 October 1997 (1997-10-21) the whole document --- | 1-7 |
| A | US 5 690 728 A (RAVISHANKAR SATHANJHERI A) 25 November 1997 (1997-11-25) the whole document --- | 1-7 |
| A | US 4 239 548 A (BARNARD BRIAN ET AL) 16 December 1980 (1980-12-16) the whole document --- | 1-7 |
| A | US 5 336 311 A (CURTIS JERRY L ET AL) 9 August 1994 (1994-08-09) the whole document --- | 1-7 |
| A | EP 0 717 145 A (TECHNOCELL DEKOR GMBH & CO KG) 19 June 1996 (1996-06-19) the whole document ----- | 1-7 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/01366

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|---|--|
| GB 2234990 | A | 20-02-1991 | NONE | |
| GB 1156575 | A | 02-07-1969 | BE 716703 A DE 1767782 A1 FR 1567827 A NL 6807499 A | 17-12-1968 30-12-1971 16-05-1969 18-12-1968 |
| US 5312484 | A | 17-05-1994 | AU 649221 B2 AU 5353290 A BR 9007749 A CA 2067141 A1 CN 1050888 A EP 0495777 A1 IL 94919 A IN 172145 A1 MX 172937 B WO 9105604 A1 US 5279663 A ZA 9005092 A | 19-05-1994 16-05-1991 11-08-1992 13-04-1991 24-04-1991 29-07-1992 15-03-1995 17-04-1993 24-01-1994 02-05-1991 18-01-1994 29-05-1991 |
| EP 1036881 | A | 20-09-2000 | DE 19912149 A1 BR 0001377 A CA 2301300 A1 CN 1268599 A EP 1036881 A1 JP 3242388 B2 JP 2000282387 A PL 339072 A1 | 28-09-2000 17-10-2000 18-09-2000 04-10-2000 20-09-2000 25-12-2001 10-10-2000 25-09-2000 |
| US 4461810 | A | 24-07-1984 | AU 579816 B2 AU 2632084 A BR 8401543 A CA 1218505 A1 DE 3464378 D1 EP 0129960 A1 ES 531232 D0 ES 8603545 A1 FI 841345 A ,B, JP 6019054 B JP 59184264 A MX 159642 A US RE32320 E ZA 8402494 A | 15-12-1988 11-10-1984 13-11-1984 03-03-1987 30-07-1987 02-01-1985 16-12-1985 16-04-1986 05-10-1984 16-03-1994 19-10-1984 20-07-1989 30-12-1986 27-11-1985 |
| US 5679219 | A | 21-10-1997 | DE 4437118 A1 EP 0705939 A1 | 11-04-1996 10-04-1996 |
| US 5690728 | A | 25-11-1997 | AU 1567097 A WO 9724406 A1 | 28-07-1997 10-07-1997 |
| US 4239548 | A | 16-12-1980 | AU 526110 B2 AU 5350679 A BE 880646 A1 CA 1128817 A1 DE 2951805 A1 ES 487110 D0 ES 8205838 A1 FI 794004 A ,B, | 16-12-1982 26-06-1980 16-06-1980 03-08-1982 10-07-1980 01-08-1982 01-11-1982 22-06-1980 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/01366

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4239548 | A | FR 2444697 A1 | 18-07-1980 |
| | | GB 2042573 A , B | 24-09-1980 |
| | | IT 1162427 B | 01-04-1987 |
| | | JP 1589728 C | 30-11-1990 |
| | | JP 55092770 A | 14-07-1980 |
| | | JP 63058864 B | 17-11-1988 |
| | | NL 7909034 A , B , | 24-06-1980 |
| | | NO 794115 A , B , | 24-06-1980 |
| | | ZA 7906748 A | 26-11-1980 |
| US 5336311 | A | 09-08-1994 | |
| | | AU 4667693 A | 31-01-1994 |
| | | BR 9306799 A | 05-03-1996 |
| | | CA 2139775 A1 | 20-01-1994 |
| | | EP 0614477 A1 | 14-09-1994 |
| | | FI 950057 A | 05-01-1995 |
| | | JP 7509017 T | 05-10-1995 |
| | | NO 950005 A | 02-01-1995 |
| EP 0717145 | A | 19-06-1996 | |
| | | DE 4444489 A1 | 20-06-1996 |
| | | EP 0717145 A1 | 19-06-1996 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01366

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 D21H17/69 D21H27/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | GB 2 234 990 A (TIOXIDE GROUP PLC) 20. Februar 1991 (1991-02-20) Ansprüche 1-14; Beispiel 1 --- | 1-3,7 |
| X | GB 1 156 575 A (LEDERER, G, COUNTER, R) 2. Juli 1969 (1969-07-02) Seite 2, Zeile 3-13; Ansprüche 1-17; Beispiele 1-3 Seite 3, Zeile 4-37 --- | 1-3,7 |
| X | US 5 312 484 A (KALISKI ADAM F) 17. Mai 1994 (1994-05-17) Ansprüche 1-14; Beispiele 1-3 --- | 1 |
| A | EP 1 036 881 A (TECHNOCELL DEKOR GMBH & CO KG) 20. September 2000 (2000-09-20) das ganze Dokument --- -/-- | 1-7 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Juli 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/07/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Karlsson, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01366

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | US 4 461 810 A (JACOBSON HOWARD W) 24. Juli 1984 (1984-07-24) Ansprüche 1-4; Beispiel 3 ---- | 1-7 |
| A | US 5 679 219 A (HARMS MICHAEL ET AL) 21. Oktober 1997 (1997-10-21) das ganze Dokument ---- | 1-7 |
| A | US 5 690 728 A (RAVISHANKAR SATHANJHERI A) 25. November 1997 (1997-11-25) das ganze Dokument ---- | 1-7 |
| A | US 4 239 548 A (BARNARD BRIAN ET AL) 16. Dezember 1980 (1980-12-16) das ganze Dokument ---- | 1-7 |
| A | US 5 336 311 A (CURTIS JERRY L ET AL) 9. August 1994 (1994-08-09) das ganze Dokument ---- | 1-7 |
| A | EP 0 717 145 A (TECHNOCELL DEKOR GMBH & CO KG) 19. Juni 1996 (1996-06-19) das ganze Dokument ----- | 1-7 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01366

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| GB 2234990 | A | 20-02-1991 | KEINE | | |
| GB 1156575 | A | 02-07-1969 | BE | 716703 A | 17-12-1968 |
| | | | DE | 1767782 A1 | 30-12-1971 |
| | | | FR | 1567827 A | 16-05-1969 |
| | | | NL | 6807499 A | 18-12-1968 |
| US 5312484 | A | 17-05-1994 | AU | 649221 B2 | 19-05-1994 |
| | | | AU | 5353290 A | 16-05-1991 |
| | | | BR | 9007749 A | 11-08-1992 |
| | | | CA | 2067141 A1 | 13-04-1991 |
| | | | CN | 1050888 A | 24-04-1991 |
| | | | EP | 0495777 A1 | 29-07-1992 |
| | | | IL | 94919 A | 15-03-1995 |
| | | | IN | 172145 A1 | 17-04-1993 |
| | | | MX | 172937 B | 24-01-1994 |
| | | | WO | 9105604 A1 | 02-05-1991 |
| | | | US | 5279663 A | 18-01-1994 |
| | | | ZA | 9005092 A | 29-05-1991 |
| EP 1036881 | A | 20-09-2000 | DE | 19912149 A1 | 28-09-2000 |
| | | | BR | 0001377 A | 17-10-2000 |
| | | | CA | 2301300 A1 | 18-09-2000 |
| | | | CN | 1268599 A | 04-10-2000 |
| | | | EP | 1036881 A1 | 20-09-2000 |
| | | | JP | 3242388 B2 | 25-12-2001 |
| | | | JP | 2000282387 A | 10-10-2000 |
| | | | PL | 339072 A1 | 25-09-2000 |
| US 4461810 | A | 24-07-1984 | AU | 579816 B2 | 15-12-1988 |
| | | | AU | 2632084 A | 11-10-1984 |
| | | | BR | 8401543 A | 13-11-1984 |
| | | | CA | 1218505 A1 | 03-03-1987 |
| | | | DE | 3464378 D1 | 30-07-1987 |
| | | | EP | 0129960 A1 | 02-01-1985 |
| | | | ES | 531232 D0 | 16-12-1985 |
| | | | ES | 8603545 A1 | 16-04-1986 |
| | | | FI | 841345 A ,B, | 05-10-1984 |
| | | | JP | 6019054 B | 16-03-1994 |
| | | | JP | 59184264 A | 19-10-1984 |
| | | | MX | 159642 A | 20-07-1989 |
| | | | US | RE32320 E | 30-12-1986 |
| | | | ZA | 8402494 A | 27-11-1985 |
| US 5679219 | A | 21-10-1997 | DE | 4437118 A1 | 11-04-1996 |
| | | | EP | 0705939 A1 | 10-04-1996 |
| US 5690728 | A | 25-11-1997 | AU | 1567097 A | 28-07-1997 |
| | | | WO | 9724406 A1 | 10-07-1997 |
| US 4239548 | A | 16-12-1980 | AU | 526110 B2 | 16-12-1982 |
| | | | AU | 5350679 A | 26-06-1980 |
| | | | BE | 880646 A1 | 16-06-1980 |
| | | | CA | 1128817 A1 | 03-08-1982 |
| | | | DE | 2951805 A1 | 10-07-1980 |
| | | | ES | 487110 D0 | 01-08-1982 |
| | | | ES | 8205838 A1 | 01-11-1982 |
| | | | FI | 794004 A ,B, | 22-06-1980 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01366

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 4239548 A | | FR 2444697 A1 | 18-07-1980 |
| | | GB 2042573 A ,B | 24-09-1980 |
| | | IT 1162427 B | 01-04-1987 |
| | | JP 1589728 C | 30-11-1990 |
| | | JP 55092770 A | 14-07-1980 |
| | | JP 63058864 B | 17-11-1988 |
| | | NL 7909034 A ,B, | 24-06-1980 |
| | | NO 794115 A ,B, | 24-06-1980 |
| | | ZA 7906748 A | 26-11-1980 |
| US 5336311 A | 09-08-1994 | AU 4667693 A | 31-01-1994 |
| | | BR 9306799 A | 05-03-1996 |
| | | CA 2139775 A1 | 20-01-1994 |
| | | EP 0614477 A1 | 14-09-1994 |
| | | FI 950057 A | 05-01-1995 |
| | | JP 7509017 T | 05-10-1995 |
| | | NO 950005 A | 02-01-1995 |
| | | RU 2102419 C1 | 20-01-1998 |
| | | WO 9401499 A1 | 20-01-1994 |
| EP 0717145 A | 19-06-1996 | DE 4444489 A1 | 20-06-1996 |
| | | EP 0717145 A1 | 19-06-1996 |